

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 01-165419

(43)Date of publication of application : 29.06.1989

(51)Int.Cl.

B29C 47/04

(21)Application number : 63-290295

(71)Applicant : BAYER AG

(22)Date of filing : 18.11.1988

(72)Inventor : HAEHNSEN HEINRICH
NISING WOLFGANG
SCHOLL THOMAS
BUYSCH HANS-JOSEF
GRIGO ULRICH

(30)Priority

Priority number : 87 3739765

Priority date : 24.11.1987

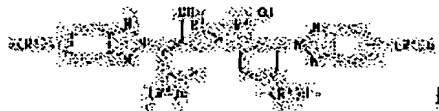
Priority country : DE

(54) COATING MOLDINGS AND THEIR MANUFACTURE

(57)Abstract:

PURPOSE: To exhibit an excellent weather resistance and low electrostatic chargeability by coating a molding of a thermoplastic plastic with a layer having a specific thickness of the plastic, and incorporating a specific amount of a UV absorber in the layer.

CONSTITUTION: The molding of a thermoplastic plastic is coated with a layer having a thickness of 5 to 100 μm of the co-extruded plastic. The layer contains a UV absorber corresponding to a formula I of 0.1 to 20 wt.%. In the formula, R1 and R2 are each H, a halogen, a 1-10C alkyl, 5-10C cycloalkyl, 7-13C aralkyl, 6-14C aryl, -OR7 or -COOR7, R3 and R4 are each H, a 1-15C alkyl, 5-6C cycloalkyl, 7-20C aralkyl or 6-14C aryl, R5 and R6 are each a 2-15C alkyl, 5-10C cycloalkyl, 7-20C aralkyl, 6-14C aryl, -OR7 or -COOR7, a, b are each a value of 1, 2, 3 or 4, and c, d are each a value of 1, 2 or 3.



(19)日本国特許庁(JP)

(12)特 許 公 報 (B 2)

(11)特許出願公告番号

特公平6-41162

(24) (44)公告日 平成6年(1994)6月1日

(51)Int.Cl. ⁵	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
B 2 9 C 47/04		8016-4F		
// C 0 8 K 5/3495				
C 0 8 L 101/00	K B N	7242-4 J		
B 2 9 K 69:00				
B 2 9 L 9:00		4F		

請求項の数2(全 10 頁)

(21)出願番号	特願昭63-290295	(71)出願人	999999999 バイエル・アクチエンゲゼルシャフト ドイツ連邦共和国レースエルクーゼン (番地なし)
(22)出願日	昭和63年(1988)11月18日	(72)発明者	ハインリッヒ・ヘーンゼン ドイツ連邦共和国デー4100ドゥイスブルク 14・ホンベルガーシュトラッセ 16
(65)公開番号	特開平1-165419	(72)発明者	ボルフガング・ニジング ドイツ連邦共和国デー5205ザンクトアウグ ステイン2・マインシュトラッセ 4
(43)公開日	平成1年(1989)6月29日	(72)発明者	トーマス・シヨル ドイツ連邦共和国デー4005メーアブシツュ 1・ビッツフェルトシュトラッセ 47アー
(31)優先権主張番号	P 3 7 3 9 7 6 5. 6	(74)代理人	弁理士 小田島 平吉
(32)優先日	1987年11月24日		
(33)優先権主張国	西ドイツ (DE)		
		審査官	小林 均

最終頁に続く

(54)【発明の名称】 被覆された成形物及びそれらの製造方法

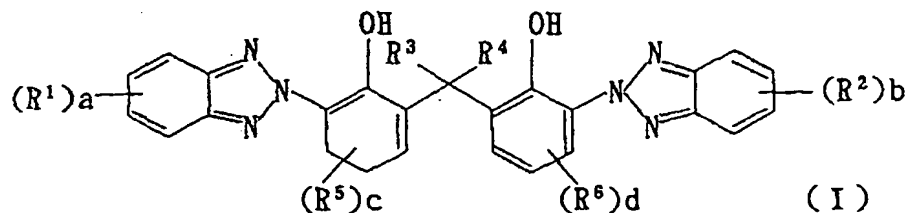
1

2

【特許請求の範囲】

【請求項1】 熱可塑性プラスチックの成形物を、熱可塑性プラスチックーただし分岐状熱可塑性ポリカーボネー

トおよびSi含有熱可塑性ポリカーボネートを除くーの共押出しされた5μmないし100μm厚さの層で被覆するための方法であって、この層が、以下の式



式中、

R¹ 及び R² は同一または異なっていてよくそして H、ハロゲン、C₁ - C₁₀ アルキル、C₅ - C₁₀ シクロアルキル、C₇ - C₁₃ アラルキル、C₆ - C₁₄ アリール、-OR⁷ または -COOR⁷ を表し、ここで R⁷ は H、C

1 - C₁₀ アルキル、C₅ - C₁₀ シクロアルキル、C₇ - C₁₃ アラルキル、C₆ - C₁₄ アリールを表し、R³ 及び R⁴ は同一または異なっていてよくそして H、C₁ - C₁₅ アルキル、C₅ - C₆ シクロアルキル、C₇ - C₂₀ アラルキルまたは C₆ - C₁₄ アリールを表し、

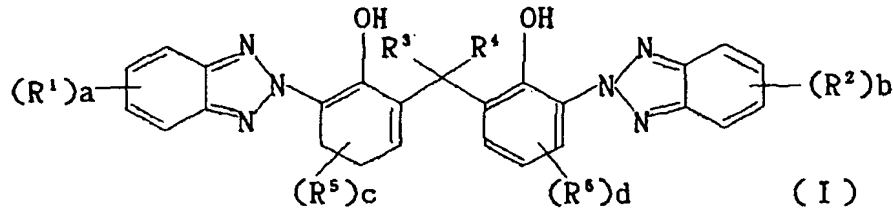
R^5 及び R^6 は同一または異なっていてよくそして C_2 、 $-C_{15}$ アルキル、 C_5 、 $-C_{10}$ シクロアルキル、 C_7 、 $-C_{20}$ アラルキル、 C_6 、 $-C_{14}$ アリール、 $-OR^7$ または $-COOR^7$ を表し、

a、b は同一または異なっていてよくそして 1、2、3 または 4 の値を有し、そして

c、d は同一または異なっていてよくそして 1、2 または 3 の値を有する、

に対応する UV 吸収剤を 0.1 重量% ないし 20 重量% 含むことを特徴とする方法。

【請求項 2】熱可塑性プラスチック—ただし分岐状熱可*



式中、

R^1 及び R^2 は同一または異なっていてよくそして H、
ハロゲン、 C_1 、 $-C_{15}$ アルキル、 C_5 、 $-C_{10}$ シクロアル
キル、 C_7 、 $-C_{20}$ アラルキル、 C_6 、 $-C_{14}$ アリール、 $-$
 OR^7 または $-COOR^7$ を表し、ここで R^7 は H、 C
 $_1$ 、 $-C_{15}$ アルキル、 C_5 、 $-C_{10}$ シクロアルキル、 C_7 、 $-$
 C_{20} アラルキル、 C_6 、 $-C_{14}$ アリールであり、

R^3 及び R^4 は同一または異なっていてよくそして H、
 C_1 、 $-C_{15}$ アルキル、 C_5 、 $-C_{10}$ シクロアルキル、 C_7 、
 $-C_{20}$ アラルキルまたは C_6 、 $-C_{14}$ アリールを表し、

R^5 及び R^6 は同一または異なっていてよくそして C_2 、
 $-C_{15}$ アルキル、 C_5 、 $-C_{10}$ シクロアルキル、 C_7 、 $-C$
 $_{20}$ アラルキル、 C_6 、 $-C_{14}$ アリール、 $-OR^7$ または $-$
 $COOR^7$ を表し、

a、b は同一または異なっていてよくそして 1、2、3
または 4 の値を有し、そして

c、d は同一または異なっていてよくそして 1、2 また
は 3 の値を有する、

に対応する UV 吸収剤を 0.1 重量% ないし 20 重量%、好
ましくは 2 重量% ないし 10 重量% そしてさらに好ましく
は 5 重量% ないし 10 重量% 含むことを特徴とする、方法
に関する。

好ましい置換基 R^1 及び R^2 は H、 C_1 及び $-CH_3$ で
あり、好ましい置換基 R^3 及び R^4 は H 及び C_1 、 $-C_4$ 、
アルキルであり、好ましい置換基 R^5 及び R^6 は C_4 、
 $-C_8$ アルキル、シクロヘキシル、 C_7 、 $-C_9$ アラルキ
ル、フェニル及びナフチルであり、そして a、b、c 及
び d に対する好ましい値は 1 である。

好ましい化合物 I は、 R^1 及び R^2 が H を表し、 R^3 及
び R^4 が H または CH_3 を表し、 R^5 及び R^6 が C_4 、
 $-C_8$ アルキルまたは C_7 、 $-C_9$ アラルキルを表し、そし
て a、b、c 及び d が 1 の値を有する化合物である。

* 塑性ポリカーボネートおよび Si 含有熱可塑性ポリカー
ボネートを除く—の $5\mu m$ ないし $100\mu m$ 厚さの層で
被覆された熱可塑性プラスチックの成形物であって、こ
の層が特許請求の範囲第 1 項記載の式 I に対する UV 吸
収剤を 0.1 重量% ないし 20 重量% 含むことを特徴とする
成形物。

【発明の詳細な説明】

本発明は、熱可塑性プラスチックの成形物を、熱可塑性
プラスチックの共押出しされた $5\mu m$ ないし $100\mu m$ そ
して好ましくは $20\mu m$ ないし $50\mu m$ 厚さの層を被覆する
ための方法であって、この層が、以下の式

単一の UV 吸収剤を使用すること及びまたお互いに混合
した式 I の数個の UV 吸収剤を使用することの両方が可
能である。

本発明はまた、本発明による方法によって得られる被覆
された成形物に関する。

加えて、本発明は、熱可塑性プラスチックの $5\mu m$ ない
し $100\mu m$ 厚さの層そして好ましくは $20\mu m$ ないし $50\mu m$
厚さの層で被覆された熱可塑性プラスチックの成形物
であって、この層が式 I に対応する UV 吸収剤を 0.1 重
量% ないし 20 重量%、好ましくは 2 重量% ないし 15 重量
% そしてさらに好ましくは 5 重量% ないし 10 重量% 含む
ことを特徴とする成形物に関する。

成形物及び保護層を構成する熱可塑性プラスチックは、
同じタイプのものまたは異なったタイプのものでよい；
それらは同一であってさえもよい。同じタイプのプラス
チックの成形物及び保護層が特に適当である。ただし、
先願の特願昭 62-127313 号（ドイツ特許出願 P
36 17 978. 7）及び特願昭 63-63729 号（ドイツ特許出願 P
37 09 779. 2）の発明
と区別するために、保護層を構成する熱可塑性プラスチ
ックは分岐状熱可塑性ポリカーボネートおよび Si 含有
熱可塑性ポリカーボネート以外のものとする。

成形物及び／または保護層を構成する適当な熱可塑性プ
ラスチックは、例えば、熱可塑性芳香族ポリカーボネート、
熱可塑性芳香族ポリエステルカーボネート、熱可塑性
芳香族ポリエステル、イソ及びテレフタル酸の熱可塑性
脂肪族芳香族ポリエステル、ポリ塩化ビニル、ポリ塩
化ビニリデン、スチレン及び／またはメチルスチレンと
マレイン酸無水物との及び／またはアクリロニトリルと
の熱可塑性コポリマー、ポリブタジエンゴム上のスチレ
ン及びアクリロニトリルの熱可塑性グラフトポリマー、
熱可塑性ポリ- α -オレフィン例えばポリエチレン及び

5

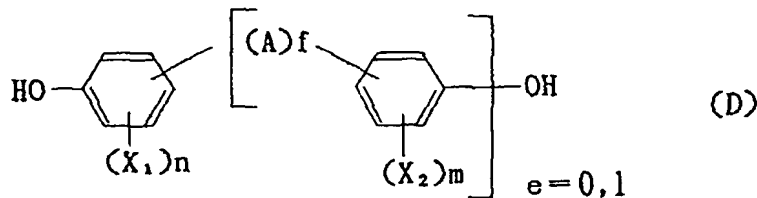
ポリプロピレン、随時改変されてよい熱可塑性ポリアクリレート及びポリメタクリレート、そしてポリスチレン、並びに上述の熱可塑性プラスチックの任意の組み合わせ及びポリスチレンとポリフェニレンオキシドとの組み合わせからなるブレンドである。

好ましい熱可塑性プラスチックは、熱可塑性の線状のSiを含まないポリカーボネート、熱可塑性の分岐したSiを含まないポリカーボネート及び熱可塑性のSi含有ポリカーボネートである。その他の好ましい熱可塑性プラスチックは、熱可塑性の芳香族のSiを含まないポリエステルカーボネート、熱可塑性芳香族ポリエステル、イソ及び/またはテレフタル酸の脂肪族芳香族ポリエステル、そしてまた本発明による方法に適した上述の熱可塑性プラスチックのブレンド、例えば2,2-ビス(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-プロパンからのポリカーボネートとスチレン及びアクリロニトリルのコポリマーとのブレンドである。

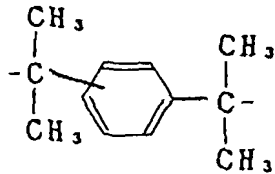
上述の熱可塑性プラスチックは公知であるかまたは公知の方法によって得ることができる。

適当な成形物/保護層の組み合わせを例えば表1に示す。

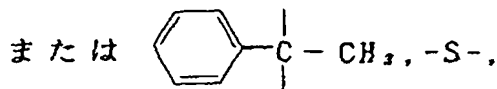
表 1		
a) 成形物	線状PC	分岐PC
保護層	線状PC	線状PC



に対応するジフェノールであり、これらは再び文献からそのまま公知であるかまたは文献から公知の方法によって得ることができる。式Dにおいて、



※ AはC₁-C₈アルキレン、C₂-C₈アルキリデン、C₅-C₁₅シクロアルキレンまたはシクロアルキリデン、C₇-C₁₈アラルキル例えば



=SO-, -SO₂-, -O- あるいは >C=O

を表し、

e、fはお互いに独立に0または1の値を有し、X¹、X²は同一または異なっていてよくそしてH、ハロゲンまたはC₁-C₄アルキルを表し、n、mはお互いに独立に0、1、2、3または4の値を有する。

適当なビスフェノールは、例えば、ヒドロキノン、レス

50

6

b)	成形物	SiCoPC				
	保護層	線状PC				
c)	成形物	線状PC	分岐PC	SiCoPC	Apec	APE
	保護層	ポリアクリレートまたはPMMAまたはそれらの改変物				
d)	成形物	Apec		APE		
	保護層	線状PC		線状PC		

* PC=Siを含まないポリカーボネート

10 SiCoPC=Si含有ポリカーボネート

Apec=芳香族ポリエステルカーボネート

APE=芳香族ポリエステル

PMMA=ポリメチルメタクリレート

好ましい成形物/保護層の組み合わせは、線状の熱可塑性芳香族ポリカーボネート(成形物及び保護層)から成る。

上述の熱可塑性プラスチックは、実際において及び文献から公知であるかまたは文献から公知の方法によって得ることができる。

20 線状のSiを含まないポリカーボネートの基礎となるジ

* フェノールは、好ましくは以下の式

されたアルキル基によって部分的に置換されたビスフェノール、例えばビスー(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-ヘキサフルオロプロパンの形で使用することができる。

上述のジフェノールの混合物もまた使用することができる。

好ましいポリカーボネートは、ビスー(4-ヒドロキシフェニル)-2,2-プロパン(ビスフェノールA)、ビスー(4-ヒドロキシ-3,5-ジクロロフェニル)-2,2-プロパン(テトラクロロビスフェノールA)、ビスー(4-ヒドロキシ-3,5-ジブromoフェニル)-2,2-プロパン(テトラブromoビスフェノールA)、ビスー(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-2,2-プロパン(テトラメチルビスフェノールA)、ビスー(4-ヒドロキシフェニル)-1,1-シクロヘキサン(ビスフェノールZ)、ビスー(4-ヒドロキシ-3,5-ジメチルフェニル)-スルホン(ジキシレノールスルホン)及び三核ビスフェノール、例えば α , α -ビスー(4-ヒドロキシフェニル)-p-ジイソプロピルベンゼン、そしてこれらの化合物の混合物を基にしている。

式Dに対応するジフェノールに加えて、三官能基のまたは三より多い官能基の分岐剤、例えば三または三より多いフェノールのOH基を含むものを、好ましくは分岐したSiを含まないポリカーボネート中に公知の方法でして公知の量で混入する。

本発明に従っての使用に適した、三または三より多いフェノールのヒドロキシル基を含む分岐剤の例は、2,4-ビスー(4-ヒドロキシフェニルイソプロピル)-フェノール、2,6-ビスー(2'-ヒドロキシ-5'-メチ *

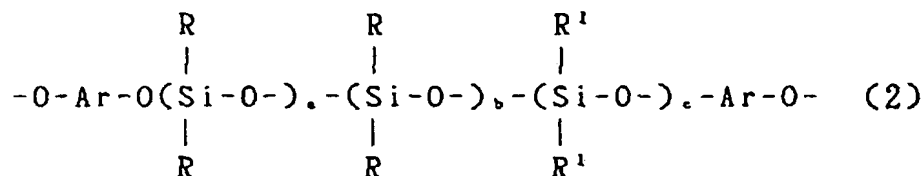
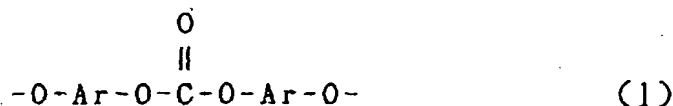
*ルベンジル)-4-メチルフェノール、2-(4-ヒドロキシフェニル)-2-(2,4-ジヒドロキシジフェニル)-プロパン及び1,4-ビス(4,4'-ジヒドロキシトリフェニルメチル)-ベンゼンを含む。その他の三官能基の化合物の例は、2,4-ジヒドロキシ安息香酸、トリメシン酸、塩化シアヌル、3,3-ビスー(4-ヒドロキシフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドール及び3,3-ビスー(4-ヒドロキシ-3-メチルフェニル)-2-オキソ-2,3-ジヒドロインドールを含む。

10 分岐したポリカーボネートは、芳香族熱可塑性ポリカーボネートを製造するための公知の方法によって、即ち、ジフェニルカーボネートを用いる融成物中でのエステル交換法によってか、あるいはホスゲンを用いる二相界面法によって製造される(例えばH. シュネル(Schnel 1)、ポリカーボネートの化学と物理、ポリマーレブ. (Rev.), IX巻、27頁以降、インターサイエンス(Interscience)出版社ニューヨーク、1964、DE-OS 15 70533、DE-OS 15 95 762、DP-SP 2-500 092及びUS-PS 3,544,514またはUS-RE 27 682参照)。

20 両方の製造法のための反応条件は良く知られている。Si含有熱可塑性ポリカーボネートは線状または分岐してよく、そして好ましくは、例えばEP-OS 013 5794から公知のタイプのポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロック共縮合物である。

ポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロックコポリマーは、それらがポリマー連鎖中に、一方では芳香族カーボネート構造単位(1)、及び他方ではアリーロキシ末端停止されたポリジオルガノシロキサン

(2)



式中、

Arは同一または異なっていてよくそして上述のタイプのジフェノールからアリーレン基を表し、そして

R及びR'は同一または異なっていてよくそして線状アルキル、分岐したアルキル、アルケニル、ハロゲン化された線状アルキル、ハロゲン化された分岐したアルキル、アリールまたはハロゲン化されたアリール、しかし好ましくはメチルを表し、そして

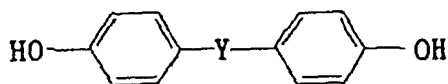
ジオルガノシロキサン単位の数 $n = a + b + c$ は2ないし120そして好ましくは40ないし50である、を含むことを特徴とする。

上の式(1)において、アルキル置換基は、例えばC₁-C₂₀アルキルであり、アルケニル置換基は、例えばC₂-C₂₀アルケニルであり、そしてアリール置換基はC₆-C₁₀アリールである。上の式において、ハロゲン化されたとは、部分的にまたは完全に塩素化された、臭素化されたまたはフッ素化されたことを意味する。アルキル、アルケニル、アリール、ハロゲン化されたアルキル及びハロゲン化されたアリールの例は、メチル、エチル、プロピル、n-ブチル、tert.-ブチル、ビニル、フェニル、ナフチル、クロロメチル、ペルフルオロブチル、ペルフルオロオクチル及びクロロフェニルである。

問題のタイプのポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロックポリマーは、例えば、US-PS 3, 189, 662, US-PS 3, 821, 325及びUS-PS 3, 832, 419から公知である。それらの改良された低温での機械的性質は、関連する文献中に述べられている（例えば、B. M. ビーチ(Beach)、R. P. カンボア(Kambour)及びA. R. シュルツ(Schultz)、ジェイ. ポリマ. サイ. (J. Polym. Sci.)、ポリマ. レタ. エド. (Polym. Lett. Ed.) 12, 247(1974))。

10,000ないし200,000の平均分子量 \bar{M}_w （重量平均、超遠心分離または散乱光測定によって測定された）を有し、そして約75ないし97.5重量%の芳香族カーボネート構造単位及び25ないし2.5重量%のジオルガノシロキシ単位を含む、好ましいポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロックポリマーは、 α , ω -ビスヒドロキシアリールオキシで末端停止されたポリジオルガノシロキサンを他のジフェノールと一緒に、随時通常の量の連鎖停止剤を用いてそして随時通常の量の分岐剤を用いて、例えば二相界面法によって（H. シュネル、ポリカーボネートの化学と物理、ポリマーレブ.、IX巻、27頁以降、インタサイエンス出版社ニューヨーク、1964参照）反応させることによって製造され、二官能基のフェノール性反応物の間の比は、芳香族カーボネート構造単位及びジオルガノシロキシ単位の、本発明による含量を与えるように選ばれる。

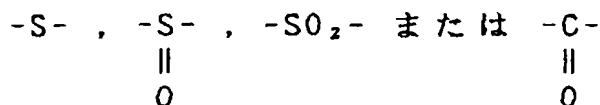
問題のタイプの α , ω -ビスヒドロキシアリールオキシ末端停止ポリジオルガノシロキサンは、例えばUS-PC3, 4*



(IV)

式中、

Yは単結合、C₁-C₇アルキレンまたはアルキリデン基、C₆H₄シクロアルキレンまたはシクロアルキリデン基、-O-、



である、

に対応する化合物、及びまた核アルキル化されたそして核ハロゲン化されたこれらの誘導体、例えばヒドロキノ 40
ン、レソルシノール、ジヒドロキシジフェニル、ビス-（ヒドロキシフェニル）-アルカン、ビス-（ヒドロキシフェニル）-シクロアルカン、ビス-（ヒドロキシフェニル）-エーテル、ビス-（ヒドロキシフェニル）-ケトン、ビス-（ヒドロキシフェニル）-スルホキシド、ビス-（ヒドロキシフェニル）-スルホン及び α , α' -ビス-（ヒドロキシフェニル）-ジイソプロピルベンゼン、及びまた核アルキル化されたそして核ハロゲン化されたこれらの誘導体である。

もっとも重要なジフェノールは、ビスフェノールA、テ

* 19, 634から公知である。

α , ω -ビスヒドロキシアリールオキシ末端停止ポリジオルガノシロキサン及びポリジオルガノシロキサン-ポリカーボネートブロックコポリマーの製造のために使用されるべきジフェノールは、再び、好ましくは式（D）に対応するジフェノールである。

適当な熱可塑性芳香族ポリエステルカーボネートまたは熱可塑性芳香族ポリエステルは、芳香族ジカルボン酸及びジフェノールから合成され、少なくとも一つの炭酸誘導体、例えばホスゲンが、ポリエステルカーボネートの合成に付加的に加わる。

好ましい芳香族ジカルボン酸は、例えば、イソフタル酸、テレフタル酸、ジフェニルエーテル-4,4'-ジカルボン酸、ナフタレン-2,6-ジカルボン酸である。イソフタル酸及びテレフタル酸が特に好ましい。好ましい炭酸誘導体はホスゲンである。

本発明による芳香族ポリエステル及びポリエステルカーボネートの製造のために好ましいジフェノールは、以下の式：



式中、

Zは6ないし30の炭素原子を含む二官能基の単核または多核の芳香族基であり、Zの構造は二つのOH基が各々直接芳香族系の炭素原子に結合しているようである、

に対応する化合物である。

特に好ましいジフェノールは、以下の式

トラメチルビスフェノールA、1,1-ビス-（4-ヒドロキシフェニル）-イソブタン、1,1-ビス-（4-ヒドロキシフェニル）-シクロヘキサン、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルフィド、4,4'-ジヒドロキシジフェニルスルホン及びまたこれらのジそしてテトラハロゲン化誘導体である。ビスフェノールAが特に好ましい。述べられたジフェノールの混合物を使用することもできる。

可能な分岐剤は、DE-OS 29 49 924及び30 07 934中に述べられている。

芳香族ポリエステル及びポリエステルカーボネートのための好ましい連鎖停止剤は、フェノール、C₁-C₁₂アルキル基を含むアルキルフェノール、ハロゲン化されたフェノール、ヒドロキシジフェニル、ナフトール、このようなフェノール性化合物のクロロ炭酸エステル、及び随時C₁-C₁₂アルキル基及びハロゲン原子によって置換されていてよい芳香族モノカルボン酸の塩化物である。これらの連鎖停止剤は、0.1ないし10モル%の量で（フェノール類の場合、酸二塩化物を基にして）使用される。22までの炭素原子を含む脂肪族モノカルボン酸の塩化物もまた適当である。

それらがフェノール性化合物である場合には、連鎖停止剤は、反応の始まる前にまたは反応の間に反応混合物に添加してよい。しかしながら、それらがなお反応しそして連鎖を止めることができるのを確実にするために、十分な塩化物及び／またはホスゲンがなお利用できねばならない。例えば、連鎖停止剤はジフェノールと一緒に使用されてよく、そして芳香族ジカルボン酸の塩化物の溶液中に存在してよく、あるいは予備縮合物の製造後に反応混合物に添加してよい。

酸塩化物及びクロロ炭酸エステルが連鎖停止剤として使用される場合には、それらは好ましくは芳香族ジカルボン酸二塩化物及び／またはホスゲンと一緒に使用される。これらの連鎖停止剤はまた、ジカルボン酸の塩化物及びホスゲンが既に大部分または完全に反応した時点で反応混合物に添加することもできる。

芳香族ポリエステル及びポリエステルカーボネートの合成においては、ジカルボン酸及びジヒドロキシ化合物の30モル%までは、脂肪族基、例えばアジピン酸、ブタン-1,4-ジオールが含まれてもよい。

加えて、芳香族ポリエステル及びポリエステルカーボネートはまた、部分的に芳香族ヒドロキシカルボン酸、例えばp-ヒドロキシ安息香酸から合成されてもよい。このようなヒドロキシカルボン酸の割合は、100モル% (ビスフェノールを基にして) まででよい。

イソフタル酸及びテレフタル酸が共に芳香族ポリエステル及びポリエステルカーボネートの合成に含まれる場合には、それらの間の比は1:20ないし20:1でよい。

本発明の目的のために適当な芳香族ポリエステルカーボネートは、エステル及びカーボネート基の和を基にして、80モル%までのそして好ましくは50モル%までのカーボネート基を含んでよい。

本発明による芳香族ポリエステルカーボネートのエステル成分及びカーボネート成分の両方とも、ブロックの形であるいは統計的な分布で重縮合物中に存在してよい。芳香族ポリエステル及びポリエステルカーボネートの製造は公低でありそして例えばDE-OS 14 95 626, 22 32 87 7, 27 03 376, 30 00 610, 29 49 924, 30 07 934中に述べられている。界面法が特に好ましい。

芳香族ポリエステル及びポリエステルカーボネートの相対溶液粘度 (η_{rel}) は、1.18ないし1.4の範囲内にそして好ましくは1.22ないし1.3の範囲内にある (100mlのCH₂Cl₂中に0.5gのポリエステル又はポリエステルカーボネートを含む溶液について25℃で測定して)。

本発明に従って保護されるべき成形物は、好ましくは、シート、壁のついた(walled)シート、プロファイル(profiles)、壁のついたプロファイル、フィルム、窓プロファイル及びすべての種類の構造的部品、即ち例えばランブハウジング、スクリーン、カバーパネルなどである。これらのような成形物の押出しによる製造は公知であ

る。パネルは好ましくは0.5mmないし30mmの厚さを持つべきである。

UV吸収剤を含むプラスチックは公知である (例えば、US-PS 3,004,896、プラスチック 74(1984)、620ないし623頁、プラスチック添加物のポケットブック、第2版、Dr. F. ググムス(Gugumus)、“熱可塑性プラスチックのための光保護剤”、124頁以降及びUS-PS 2,965,578参照)。

熱可塑性プラスチックの共押出しもまた公知であり (例えば“シート及び箔の共押出しの概要”、プラスチック相談書10(1976)、538ないし541頁、DE-OS 28 32 676、EP-OS 0 065 619、EP-PS 0 110 221すなわち特開昭59-101360号及びDE-OS 32 44 953参照)、UV吸収剤を含むプラスチックでのプラスチックの被覆もまた、この先行技術中に述べられている。しかしながら、これらの方法には、なかんずく共押出し方法を窓プロファイルの製造のために真空中で実施しなければならない時には、UV吸収剤の潜在的な移動から生じる問題が常にある。この理由のために、安全であるためには、二層法(two-layer process) (DE-OS 32 44 953及びEP-OS 0 110 238参照)に変更することが必要であるが、これはまさしく付加的な出費を含む。

別の可能性は、重合性UV吸収剤を使用することである (例えばDE-OS 22 31 531、DE-OS 22 31 532、EP-OS 0 14 1140、DE-OS 34 24 006及びDE-OS 34 24 555参照)。しかしながら、重合性UV吸収剤の使用は、UV吸収剤と保護されるべき母体との間に不適合性が生じ得るという欠点を有する。

加えて、公知の重合性UV吸収剤は、例えば本来UVに不安定であるか及び／または保護されるべき母体を砕けやすくする (例えばポリカーボネートのためのPMMAベースの重合性UV吸収剤の場合には)。

加えて、ポリアクリレートまたはポリカーボネート成形物を、同一のまたは異なる熱可塑性プラスチックのUV吸収剤を含む溶液で被覆することができることが知られている (DE-OS 16 94 273参照)。しかしながら、このような方法の欠点は、大きな成形物を取り扱うことに含まれる技術的な問題を全く別にしても、被覆を乾燥しそして硬化しなければならないことである。

ポリカーボネートをUV吸収剤を含む溶液で含浸することができることもまた知られている (例えばUS-PSS 3,617,330及び3,892,889参照)。この方法もまた、付加的な乾燥工程及び大きな成形物と浴の複雑な取り扱いの欠点を有する。

本発明に従って使用されるべき式(I)のUV吸収剤は公知である (例えばDE-OS 16 70 951、チェコ特許146 360、EP-OS 0 180 993、EP-OS 0 180 991及びEP-OS 0 180 992参照)。

これらのUV吸収剤は、プラスチック中 (DE-OS 16 70 951参照) そしてラッカー中 (EP-OS 0 180 991参照) の

* 一ボネートの僅かに半分の静電帯電を示すに過ぎない。

従って、本発明による方法は、異なる厚さの大表面積の熱可塑性成形物の簡素化された製造及び改良されたUV及び風化安定化という、先行技術をしのぐ利点を有する。

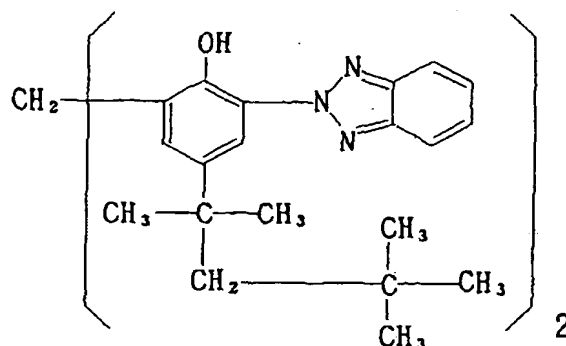
従って、本発明はまた、熱可塑性プラスチックの5 μ mないし100 μ mそして好ましくは20 μ mないし50 μ mの厚さの層で被覆された、光に感じやすい熱可塑性プラスチックの成形物であって、この層が式Iに対応するUV吸収剤を0.1重量%ないし20重量%、好ましくは2重量%ないし15重量%そしてさらに好ましくは5重量%ないし10重量%含むことを特徴とする成形物に関する。

式Iに対応するUV吸収剤は、表面層として使用されるべき熱可塑性プラスチック中に、標準の方法によって、例えばUV吸収剤を粒状または粉末状プラスチック材料そのものと混合することによってあるいはUV吸収剤の溶液を適当な有機溶媒、例えば CH_2Cl_2 、ハロアルカン、芳香族ハロゲン化合物、クロロベンゼン、キシレンなどの中のプラスチックの溶液と混合することによって、混入されてよい。次にこの混合物を押出しによって公知の方法で均一化する。溶媒の蒸発の後で、溶液混合物を、例えば、公知の方法で混合する。

好ましい共押出し法は、例えば、アダプター法(adaptor process) (実施例参照)である。

コア層として使用される光に感じやすい熱可塑性プラスチック、及び表面層の熱可塑性の、しかし必ずしも光に感じやすくはないプラスチックの両方とも、各々のプラスチックのための通常の添加物、例えば充填剤、補強剤、防炎剤、顔料、帯電防止剤、染料、潤滑剤及び／または離型剤を含んでよい。これらは通常の方法で混入されてよい。

UV吸收剂：

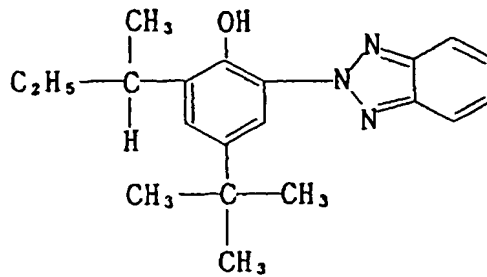


比較のためのUV吸収剤：

I

15

16



チヌビン
(TINUVIN)
-350

線状ホモポリカーボネート：

連鎖停止剤としてのフェノールで調節されそして1.31の
相対溶液粘度（ジクロロメタン中の0.5%溶液で25℃で
測定して）及び30000の重量平均分子量（ M_w ）を
有する、ビスフェノールAを基にしたポリカーボネー
ト。

UV吸収剤を含む表面層物質(compounds)の製造：

10重量%のUV吸収剤及び0.3重量%のチヌビン-350
を、ニスクリュウ(twin-screw)押出機（ベルナーアン
ド プライダラー(Werner and Pfleiderer)ZSK 32)中で
280℃/80r.p.m.で熱可塑性プラスチック中に混入し、
そして生成する押出物を粒状化した。

二重壁のついたシートの単層(single layer)共押し：
単層で被覆されたプラスチックシート（コア層10mm、表
面層40 μ m）を、シートダイ(die)を用いてアダプター
法によって連続的に共押しする。まだ熱い二重壁のつ
いたシート押出物の変形を防ぐために、ダイを離れたの
ちに、それをキャリブレーター(calibrator)を通して通
過させる。最後に、シートを必要な長さに切断する（本
発明試料）。

本発明に従って使用されるべきUV吸収剤Iを用いる
と、この単層法を、機械に関してもまた製品に関しても
全く問題なしに比較的長い製造時間にわたって実施する
ことができる。チヌビン-350の使用は、非常に早く
蒸発及び沈積(deposition)の問題をもたらす。キャリブ
レーターが閉塞され及び/またはシートの光学的性質が
台なしになる。

比較：

比較のため、0.3重量%のチヌビン-350を含んだ前
記の線状ホモポリカーボネートから二重壁のついたシ
ートを製造した（比較試料）。

試験：

これらのシートを、6.5Wキセノンランプを用いてアト
ラス風化-ometer(ATLAS weather-o-meter)（アト
ラス、USA）中で5000時間風化させた（サイクル：1
02分露光(exposure)そして18分ランプを点灯して脱塩水
でスプレー）。最高黒板= (blackboard)温度は60℃（ \pm
5℃）であった。板(plates)を1000時間ごとに試験
した。タフネスの模擬を実用的な試験のために、DIN 53
443に従って多重壁シートについて開発された修正落球
試験を実施した。この試験は、落下するひょう(hailsto* 50

* ne)に対する類似の二軸応力(stressing)を生成する意図
の5mm径の侵入物体によって引き起こされる損傷 W_s を
測定する。室温で、36kgの重量物を、0.2mの高さから、
20mmの内径を有する支持リング上に自由に置かれた試験
標本上に落下させる。

この試験は、圧縮領域において試験標本の風化された側
で実施される。

黄色指数Y1を、DIN 6167に従って測定した黄色値とし
て表す。

表2は、風化試験の結果を示す。

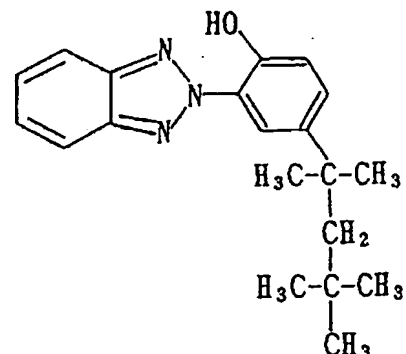
20 単一の表面層を有して成る本発明によるものは、容易に
製造される。一層の改良が、黄変及び侵入抵抗において
得られる。

表 2

		風化前	風化後
比較試料	YI	2.0	15.9(5000時間)
	Ws(J)	2.6	0.3(5000時間)
本発明試料	YI	2.6	6.4(4000時間) 6.8(5000時間)
	Ws(J)	2.1	2.8(3000時間) 2.4(5000時間)

次に、ポリカーボネートシートと、前記UV吸収剤Iを
含有する保護層とを同時押し、押し後すぐに対応する
表面どうしを接触させることによりパネル（本発明）を
製造した。

別に、下記式



40

のベンゾトリアゾール（チヌビン-326）を含有する

保護層を含む同様のパネル（対照）を製造した。これらのパネルは、ビスフェノールAからの相対粘度約1.31の線状ポリカーボネートシート、および、ビスフェノールAからの相対粘度約1.33の線状ポリカーボネートの90%と前記UV吸収剤Iまたは前記チヌビン-329の10%とからなる厚さ約80ミクロンの保護層、から構成されている。

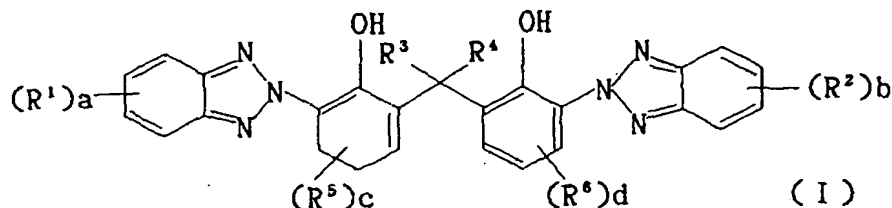
これらのパネルを、ASTM D 2255-68（1977年に再承認された）に従い、マスタード、ケチャップ、マヨネーズ、薬味（relish）、ギネス黒ビール、コーク飲料、グレープジュースおよびチョコレートミルクを含む様々な汚染食物について試験した。50℃において16時間の間、食物と接触させた後に、過剰の食物を、はじめに柔らかい乾いた布によって、そして次に蒸留水による洗浄によって除去した。次いで、曇り価を、デアノ・マッチ・スキャンスペクトロフォトメーターを用いてASTM D 1003-61に従って測定した。結果を表3に示す。

表 3

	曇り価	
	本発明	対照
ブランク	0.17	0.15
マスタード	0.79	0.87
ケチャップ	0.33	0.47
マヨネーズ	0.55	0.62
レリッシュ	0.37	1.12
ビール	0.20	0.36
コーク飲料	0.31	0.39
グレープジュース	0.33	0.43
チョコレートミルク	0.71	1.11

表3の結果から、本発明のパネルは対照のパネルに較べて食物汚染が少ないことがわかる。

ポリカーボネートシートとビスベンゾトリアゾールを含有する線状ポリカーボネート保護層との同時押出しによってパネルを製するに際しては、保護層を構成すべき*



式中、

R^1 及び R^2 は同一または異なっていてよくそしてH、ハロゲン、 C_1-C_{10} アルキル、 C_5-C_{10} シクロアルキル、 C_7-C_{13} アラルキル、 C_6-C_{14} ベンゼン、 $-OR^7$ または $-COOR^7$ を表し、ここで R^7 はH、 C_1-C_{10} アルキル、 C_5-C_{10} シクロアルキル、 C_7-C_{13} アラルキル、 C_6-C_{14} アリアルを表し、

* 樹脂が良好な熔融安定性を有することが重要である。そこで、10%のUV吸収を含有する分子量約32,000のポリカーボネートについて、ASTM D 3835に従って熔融安定性（熔融粘度の経時変化）を測定した。結果を表4に示す。

表 4

		対照	対照	本発明	対照
ポリカーボネート		線状	分岐	線状	分岐
UV吸収剤		チヌビン-329	チヌビン-329	式I	式I
熔融粘度 (Pas)	5分 (56.7sec ⁻¹)	227	288	443	644
	35分	113	84	356	432
	65分	84	39	309	257
60分間における損失 (%)		63	86	30	60

表4にみられるように、式Iのビスベンゾトリアゾールを含有する線状ポリカーボネート（本発明）の熔融安定性は、対応する分岐樹脂のそれ、および、チヌビン-329を含有する線状または分岐樹脂のそれよりも良好である。

本発明の主なる特徴及び態様は以下の通りである。

1. 熱可塑性プラスチックの成形物を、熱可塑性プラスチックの共押出しされた5μmないし100μm厚さの層で被覆するための方法であって、この層が、以下の式

R^3 及び R^4 は同一または異なっていてよくそしてH、 C_1-C_{15} アルキル、 C_5-C_{10} シクロアルキル、 C_7-C_{13} アラルキルまたは C_6-C_{14} アリアルを表し、 R^5 及び R^6 は同一または異なっていてよくそして C_2-C_{15} アルキル、 C_5-C_{10} シクロアルキル、 C_7-C_{13} アラルキル、 C_6-C_{14} アリアル、 $-OR^7$ または $-COOR^7$ を表し、

a、bは同一または異なっていてよくそして1、2、3または4の値を有し、そして
 c、dは同一または異なっていてよくそして1、2または3の値を有する、
 に対応するUV吸収剤を0.1重量%ないし20重量%含むことを特徴とし、先行のドイツ特許出願 P 36 17 978.7及びP 37 09 779.2の主題を除いた、方法。
 2. 式IのUV吸収剤において、
 R^1 及び R^2 はH、C₁またはCH₃を表し、
 R^3 及び R^4 はHまたはC₁-C₄アルキルを表し、
 R^5 及び R^6 はC₄-C₈アルキル、シクロヘキシル、C₇-C₈アラルキル、フェニルまたはナフチルを表し、そして
 $a = b = c = d = 1$ である、
 ことを特徴とする、上記1に記載の方法。
 3. 式IのUV吸収剤において、
 $R^1 = R^2 = H$ であり、
 R^3 及び $R^4 = H$ またはCH₃であり、そして
 R^5 及び $R^6 = C_4 - C_8$ アルキルまたはC₇-C₈アラルキルである、
 ことを特徴とする、上記2に記載の方法。
 4. この層が式Iに対応するUV吸収剤を2重量%ないし15重量%含むことを特徴とする、上記1に記載の方法。
 5. この層が式Iに対応するUV吸収剤を5重量%ないし10重量%含むことを特徴とする、上記4に記載の方法 * 20

* 法。

6. 上記1ないし5に記載の方法によって得られる被覆された成形物。
 7. 熱可塑性プラスチックの5 μ mないし100 μ m厚さの層で被覆された熱可塑性プラスチックの成形物であって、この層が特許請求の範囲第1項記載の式Iに対応するUV吸収剤を0.1重量%ないし20重量%含むことを特徴とし、先行のドイツ特許出願P 36 17 978.7及びP 37 09779.2の主題を除いた、成形物。
 8. この層が式Iに対応するUV吸収剤を2重量%ないし15重量%含むことを特徴とする、上記7に記載の成形物。
 9. この層が式Iに対応するUV吸収剤を5重量%ないし10重量%含むことを特徴とする、上記8に記載の成形物。
 10. 該表面層が20 μ mないし50 μ mの厚さであることを特徴とする、上記1に記載の成形物を被覆するための方法。
 11. 該表面層が20 μ mないし50 μ mの厚さであることを特徴とする、上記7に記載の成形物。
 12. 該表面層が防炎剤、帯電防止剤、染料、潤滑剤及び/または離型剤を含むことを特徴とする、上記7に記載の被覆された成形物。
 13. 該成形物が充填剤、補強剤、防炎剤、顔料、染料、潤滑剤及び/または離型剤を含むことを特徴とする、上記7に記載の被覆された成形物。

フロントページの続き

(72)発明者 ハンスーヨゼフ・ブイシュ
 ドイツ連邦共和国デー4150クレーフエルト
 11・ブランデンブルガーシュトラッセ 28※

※ (72)発明者 ウルリツヒ・グリゴ
 ドイツ連邦共和国デー4152ケンペン3・ミ
 ヘルスハイデ 9

(56)参考文献 特開 昭59-101360 (J P, A)